

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-206324

(P 2 0 0 3 - 2 0 6 3 2 4 A)

(43) 公開日 平成15年7月22日 (2003.7.22)

| (51) Int. Cl. | 識別記号             | F I | テーマコード  | (参考)   |
|---------------|------------------|-----|---------|--------|
| C08F283/00    | C08F283/00       |     | 4C003   |        |
| A61F 13/53    | 2/44             |     | B 4J011 |        |
| A61L 15/60    |                  |     | C 4J026 |        |
| C08F 2/44     | 290/06           |     | 4J027   |        |
|               | A61F 13/18       | 307 | A       |        |
|               | 審査請求 未請求 請求項の数 6 | O L | (全13頁)  | 最終頁に続く |

(21) 出願番号 特願2002-4541 (P 2002-4541)

(22) 出願日 平成14年1月11日 (2002.1.11)

(71) 出願人 000002886  
 大日本インキ化学工業株式会社  
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 田中 寿計  
 大阪府泉大津市二田町3-3-3-202

(72) 発明者 井手口 茂樹  
 大阪府泉大津市東雲町11-23-102

(72) 発明者 長谷川 義起  
 兵庫県西宮市結善町2-26-503

(74) 代理人 100088764  
 弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】吸水性材料

## (57) 【要約】

【課題】 血液に対する吸収特性が著しく低下することのない吸水性材料を提供する。

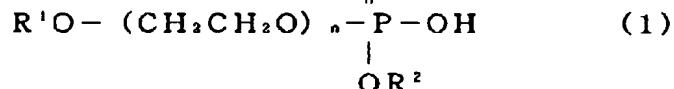
【解決手段】 ポリ酸性アミノ酸及び/又はその塩を含み、一次粒子が融着した構造を有し、平均粒子径が100~1000μm、かさ密度が0.1~0.6g/mlであり、分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を有するポリ酸性アミノ酸等とエチレン性不飽和化合物とを反応させることにより得られる吸水性樹脂粒子からなることを特徴とする吸水性材料に関する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリ酸性アミノ酸及び／又はその塩を含み、一次粒子が融着した構造を有し、平均粒子径が100～1000μm、かさ密度が0.1～0.6g/m<sup>3</sup>である吸水性樹脂粒子からなることを特徴とする吸水性材料。

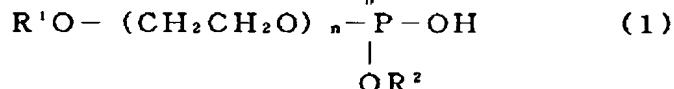
【請求項2】吸水性樹脂粒子が、分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を有するポリ酸性アミノ酸(A-1)と、エチレン性不飽和化合物(B)とを反応させることにより得られるものである請求項1記載の吸水性材料。

【請求項3】吸水性樹脂粒子が、分子内にエチレン性不



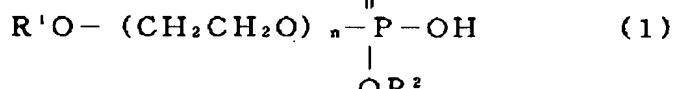
[式中、R<sup>1</sup>は、炭素原子数が8～30のアルキル基、又はアルキルアリール基を示し、nは1～30の整数を示し、R<sup>2</sup>は水酸基又はR<sup>1</sup>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-(R<sup>1</sup>及びnは前記と同様のものを示す)を示す。]

【請求項5】吸水性樹脂粒子が、下記一般式(1)で表されるリン酸エステル系界面活性剤及び分子内にエチ



[式中、R<sup>1</sup>は、炭素原子数が8～30のアルキル基、又はアルキルアリール基を示し、nは1～30の整数を示し、R<sup>2</sup>は水酸基又はR<sup>1</sup>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-(R<sup>1</sup>及びnは前記と同様のものを示す)を示す。]

【請求項6】吸水性樹脂粒子が、下記一般式(1)で表されるリン酸エステル系界面活性剤を含む不活性溶媒中に、上記リン酸エステル系界面活性剤を含み、分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を有するポ



[式中、R<sup>1</sup>は、炭素原子数が8～30のアルキル基、又はアルキルアリール基を示し、nは1～30の整数を示し、R<sup>2</sup>は水酸基又はR<sup>1</sup>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-(R<sup>1</sup>及びnは前記と同様のものを示す)を示す。]

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規にして有用なる吸水性材料に関する。

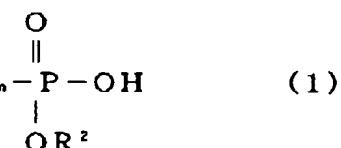
## 【0002】

飽和二重結合を有さないポリ酸性アミノ酸(A-2)の存在下で、エチレン性不飽和化合物(B)を反応させることにより得られるものである請求項1記載の吸水性材料。

【請求項4】吸水性樹脂粒子が、下記一般式(1)で表されるリン酸エステル系界面活性剤の存在下で、分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を有するポリ酸性アミノ酸(A-1)と、エチレン性不飽和化合物(B)とを反応させることにより得られるものである

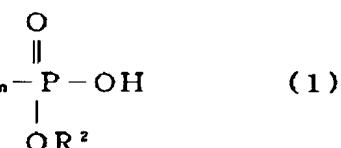
10 請求項1及び2記載の吸水性材料。

## 【化1】



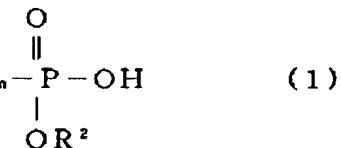
20 ン性不飽和二重結合を有さないポリ酸性アミノ酸(A-2)の存在下で、エチレン性不飽和化合物(B)を反応させることにより得られるものである請求項1及び3記載の吸水性材料。

## 【化2】



30 リ酸性アミノ酸(A-1)及び／又はエチレン性不飽和二重結合を有さないポリ酸性アミノ酸(A-2)、エチレン性不飽和化合物(B)および架橋剤を含む水溶液と、ラジカル開始剤とを供給して、油中水滴型逆相懸濁重合させて得た重合体粒子に、表面架橋処理を施すことにより得られるものである請求項1～5のいずれか1項に記載の吸水性材料。

## 【化3】



【従来の技術】従来、パンティライナーや生理用ナプキン等の血液吸収用物品としては、不織布等からなる液体透過性の表面材と、ポリエチレンシート又はポリエチレンシートラミネート不織布等からなる液体不透過性の防漏材との間に、物理的に血液を吸収し保持する親水性の吸収紙や綿状パルプからなる吸収体を介在したものが知られていた。この中で、吸収体の素材に関しては、吸収紙やパルプ等に替えて、吸水性樹脂を用いることによる

50 血液の吸収容量の向上と、吸収後の血液の保持による漏

れ防止が提案されてきた。

【0003】この種の吸水性樹脂としては、これまで、澱粉-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物やカルボキシメチルセルロース架橋体、ポリアクリル酸(塩)架橋体、アクリル酸(塩)-ビニルアルコール共重合体、ポリエチレンオキサイド架橋体等が知られている。しかし、これら従来からある吸水性樹脂は、血液ではなく尿を吸収するために開発されたものであるため、血液中のタンパク質や血球成分、組織分解物の高吸水性樹脂表面における吸着によって粒子間の粘着が高められ、ゲルブロッキングが促進されるため、吸収特性が著しく低下する問題点があった。

【0004】本問題点を解決し、血液に対する吸水性樹脂の吸収性を改良する処方の1つとして、吸水性樹脂の表面積を大きくする改質方法が知られている。そのような表面積の大きい吸水性樹脂凝集体を調製する1つの方法として、リン酸エステル系界面活性剤を含む疎水性有機溶媒中に、リン酸エステル系界面活性剤を含む水溶性重合性モノマーの水溶液を供給して懸濁重合させる手法が特開2001-2712号公報に開示されているが、本方法も主に尿に対する加圧下吸収特性を改良等するために開発されたものであるため、血液の吸収特性を改善するまでには至らなかった。

【0005】このようなことから、血液成分により、吸収特性が著しく低下することのない吸水性材料の開発が切望されていた。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、特に血液に対する吸収特性を改善した吸水性材料を提供することにある。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、ポリ酸性アミノ酸及び/又はその塩を含み、特定の平均粒子径を有し、一次粒子が融着した構造を有する吸水性樹脂粒子を用いることにより、吸水性樹脂粒子の表面積を大きくして、血液に対するぬれ性を改善することが可能になり、血液の吸収特性を改善出来ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、ポリ酸性アミノ酸及び/又はその塩を含み、一次粒子が融着した構造を有し、平均粒子径が100~1000μm、かさ密度が0.1~0.6g/mlである吸水性樹脂粒子からなることを特徴とする吸水性材料を提供するものである。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明を実施するにあたり、必要な事項を具体的かつ詳細に以下に説明する。本発明の吸水性材料は、ポリ酸性アミノ酸及び/又はその塩を含む吸水性樹脂粒子であって、該粒子は一次粒子が融着した構造を有し、平均粒子径が100~1000μm、かさ

密度が0.1~0.6g/ml、形状が非球形の吸水性樹脂粒子からなる吸水性材料である。

【0010】本発明に使用する吸水性樹脂粒子を構成するポリ酸性アミノ酸としては、ポリアスパラギン酸及びポリグルタミン酸が挙げられる。これらの化合物は線状構造を有するものであっても、分岐状構造を有するものであっても構わない。

【0011】更に、ポリ酸性アミノ酸の基本骨格中に、アミド結合、及びグルタミン酸、アスパラギン酸以外の

10 アミノ酸単位を含んでいてもよい。グルタミン酸、アスパラギン酸以外のアミノ酸単位としては、例えば、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、セリン、トレオニン、アスパラギン、グルタミン、リジン、オルニチン、システィン、シスチン、メチオニン、プロリン、ヒドロキシプロリン、アルギニン等の脂肪族α-アミノ酸、チロシン、フェニルアラニン、トリプトファン、ヒスチジン等の芳香族α-アミノ酸、これらα-アミノ酸の側鎖官能基が置換されたもの、β-アラニン、γ-アミノ酪酸等のアミノカルボン酸、グリシル-20 グリシン、アスパルチルフェニルアラニン等のジペプチド(二量体)、グルタチオン等のトリペプチド(三量体)等のアミノ酸の単位が挙げられる。これらのアミノ酸は光学活性体(L体、D体)でも、ラセミ体でもよい。また、これらのアミノ酸単位は、グルタミン酸、アスパラギン酸と結合しランダム共重合体として存在していても、ブロック共重合体として存在していてもよい。

【0012】また、本発明に使用するポリ酸性アミノ酸の塩としては、上記ポリ酸性アミノ酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

30 アルカリ金属塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、ルビジウム塩等が挙げられ、アルカリ土類金属塩としては、カルシウム塩、マグネシウム塩等が挙げられる。

【0013】本発明に使用する吸水性樹脂粒子は、一次粒子が融着した構造を有することが特徴である。この吸水性樹脂粒子は、最初に形成される一次粒子が製造工程中徐々に融着することにより形成されるものである。一次粒子が融着した構造を有することにより、吸水性樹脂粒子の表面積が大きくなり、血液に対するぬれ性を高めることができる。

【0014】吸水性樹脂粒子の平均粒子径は、血液のぬれ性を高めかつままで形成しにくくするためには、該粒子の平均粒子径が100~1000μmであることが必要であり、100~500μmであることが好ましい。ここで本発明における平均粒子径は、後記実施例における平均粒子径の測定方法にしたがって求められた数値に基づくものである。

【0015】吸水性樹脂粒子のかさ密度は、血液のぬれ性を高くするためには、0.1~0.6g/mlであることが必要であり、0.2~0.5g/mlであること

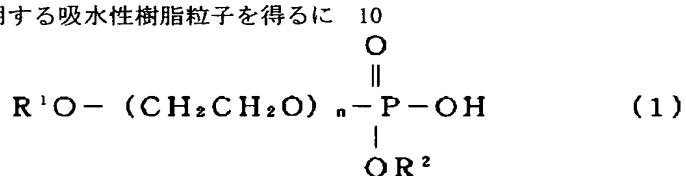
が好ましい。かさ密度とは、気泡、空隙等を含む材料の見掛け密度をいう。本発明におけるかさ密度( $\rho_s$ )の数値は、材料の真の密度を $\rho$ とし、空間率を $\epsilon$ とし、材料固有の孔隙率を $p$ とすることにより式(A)によって計算される値に基づくものである。

## 【式1】

$$\rho_s = \rho (1 - \epsilon) (1 - p) \quad (A)$$

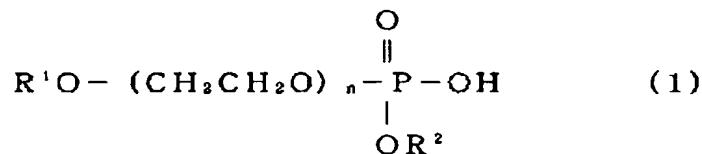
空間率 $\epsilon$ の値は、材料への物質のつめ方により変わりうる数値である。

【0016】本発明に使用する吸水性樹脂粒子を得るに



は、特に制限されるものではないが、例えば分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を有するポリ酸性アミノ酸(A-1)と、エチレン性不飽和化合物(B)とを反応させる方法が挙げられる。かかる反応の際、下記一般式(1)で表されるリン酸エステル系界面活性剤の存在下で行うと、一次粒子が融着して、粒子の表面積を大きくなり、血液のぬれ性を大きくすることができる点で、好ましい。

## 【化4】



【式中、 $\text{R}'$ は炭素原子数が8~30のアルキル基又はアルキルアリール基を示し、 $n$ は1~30の整数を示し、 $\text{R}^2$ は水酸基又は $\text{R}'\text{O} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n -$ ( $\text{R}'$ 及び $n$ は前記と同様のものを示す)を示す。】

【0017】また本発明に使用する吸水性樹脂粒子が、上記一般式(1)で表されるリン酸エステル系界面活性剤及び分子内にエチレン性不飽和二重結合を有さないポリ酸性アミノ酸(A-2)の存在下で、エチレン性不飽和化合物(B)を反応させる方法も、上記と同様の効果を得ることができるので好ましい方法である。これらの方法いずれでもよいが、一旦吸血した吸水性樹脂に再度血液を添加した場合の繰り返し吸血性を比較すると、分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を有するポリ酸性アミノ酸(A-1)と、エチレン性不飽和化合物(B)とを反応させる方法を用いた場合、得られる吸水性樹脂の繰り返し吸血性を大きくすることができる点で、好ましい。

【0018】本発明で使用されるリン酸エステル系界面活性剤は、上記一般式(1)で表される構造を有する。上記式中、 $\text{R}'$ は炭素原子数が8~30のアルキル基又はアルキルアリール基を示すが、工業的な入手し易さの点で炭素原子数が8~23のアルキル基又はモノアルキルフェニル基であることが好ましい。これらの好ましい $\text{R}'$ の例としては、ノニルフェニル基、オクチルフェニル基、トリデシル基、ラウリル基、2-エチルヘキシル基、オクタデシル基、及びドデシルフェニル基等が挙げられる。

【0019】上記式中、 $n$ は1~30の整数を示すが、2~15であるのが好ましい。また $\text{R}^2$ は水酸基又は $\text{R}'\text{O} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n -$ ( $\text{R}'$ 及び $n$ は前記と同様のものを示す)を示すが、 $\text{R}'\text{O} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n -$ である場合、2つの $\text{R}'\text{O} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n -$ は同一であるのが好ましい。

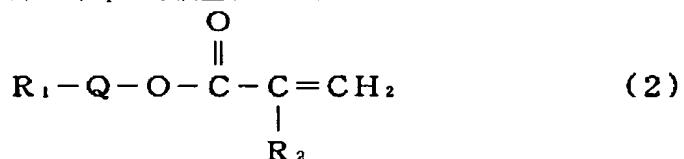
【0020】このリン酸エステル系界面活性剤の市販品は、通常はリン酸モノエステルとリン酸ジエステルとの混合物である。

【0021】本発明で使用する分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和結合を有するポリ酸性アミノ酸(A-1)としては、特に制限されるものではないが、例えば末端基としてマレイミド末端基を有するポリコはく酸イミドの加水分解物(イ)、及びポリ酸性アミノ酸と、分子内にエチレン性不飽和結合及びポリ酸性アミノ酸と反応性を有する官能基を有する化合物とを反応させて得られる化合物(ロ)等が挙げられる。かかるマレイミド末端基を有するポリコはく酸イミドは、例えば、無水マレイン酸、フマル酸、リンゴ酸等とアンモニアを加熱反応させ、マレイミドもしくはマレアミド酸を経ることにより得ることができる。

【0022】マレイミド末端基を有するポリコはく酸イミドの加水分解物(イ)は、上記で得られたポリコはく酸イミドを、通常アルカリ水溶液を加えて、加水分解反応することにより得られる。このときの反応温度は、好ましくは0~100℃、より好ましくは20~95℃の範囲である。

【0023】かかるアルカリ水溶液に使用するアルカリ化合物としては、アルカリ金属化合物、及び／又はアルカリ土類金属化合物が挙げられる。アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物としては、上記のうち、水酸化物または炭酸塩が代表的なものとして挙げられ、具体的には、LiOH、NaOH、KOH、Mg(OH)<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>等が挙げられる。一般的には、水酸化ナトリウム、もしくは水酸化カリウムが用いられ、これらの化合物の0.1～40重量%水溶液を用いることが好ましい。アルカリ化合物の使用量は、イミド環基1つに対して、0.4～1.0モルを用いることが好ましい。

【0024】また、マレイミド末端基を有するポリコはく酸イミドの加水分解物（イ）は、pHを調整する目的



〔但し、一般式（2）中、R<sub>1</sub>はアミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、カルボジイミド基、オキサゾリン基、イミノ基、イソシアネート基からなる群より選ばれる少なくとも1種類の基を示し、Qは炭素原子数が1～10のアルキレン基を示し、R<sub>2</sub>は水素又は炭素原子数が1～4のアルキル基を示す。〕

【0028】前記一般式（2）で表される化合物としては、具体的には、例えばグリジルアクリレート、グリジルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、2-メタクロイルオキシエチルイソシアネート、2-イソシアネートメチルアクリレート等が挙げられる。

【0029】本発明で使用するエチレン性不飽和二重結合を有さないポリ酸性アミノ酸（A-2）としては、上記ポリ酸性アミノ酸のポリアスパラギン酸及びポリグルタミン酸が挙げられる。

【0030】本発明で使用するエチレン性不飽和化合物（B）としては、分子内にエチレン性不飽和二重結合を有し、かつ水溶性又は水混和性を有する化合物であれば、何れのものも使用できる。かかる化合物の具体例としては、例えば（メタ）アクリル酸及び／又はそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルスルホン酸及び／又はそのアルカリ金属塩等のイオン性モノマー；（メタ）アクリラミド、N,N-ジメチルアクリラミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、N-メチロール（メタ）アクリラミド等の非イオン性モノマー；ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等のアミノ基含有不飽和モノマーやそれらの四級化物等を挙げることができる。これらの

で塩酸、硫酸、磷酸等のプロトン酸により中和を行ってもよい。

【0025】またポリ酸性アミノ酸と、分子内にエチレン性不飽和結合及びポリ酸性アミノ酸と反応性を有する官能基を有する化合物とを反応させて得られる化合物（ロ）に使用するポリ酸性アミノ酸としては、上記のポリ酸性アミノ酸を使用することができる。

【0026】また上記の分子内にエチレン性不飽和結合及びポリ酸性アミノ酸と反応性を有する官能基を有する化合物は、特に制限されないが、本発明の目的を達成するためには、例えば下記一般式（2）で表される化合物であることが好ましい。

【0027】

【化5】

うち一種又は二種以上を混合して用いることができる。

【0031】これらの中で、（メタ）アクリル酸及び／又はそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、（メタ）アクリルアミドが好ましい。アルカリ金属塩としてはナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、ルビジウム塩等が挙げられ、またアルカリ土類金属塩としては、カルシウム塩、マグネシウム塩等が挙げられる。ここで「（メタ）アクリル」という用語は、「アクリル」及び「メタクリル」を意味するものとする。

【0032】またエチレン性不飽和化合物（B）は、2個以上のエチレン性不飽和基を有する多官能エチレン性不飽和化合物もしくは2個以上の反応性基を有する化合物を架橋剤として併用することにより、吸水特性を発現することが出来る。

【0033】かかる多官能エチレン性不飽和化合物としては、エチレン性不飽和基を2個以上有するエチレン性不飽和化合物であれば基本的にはすべての化合物を用いることが可能である。具体的には、例えばN,N'-メチレンビス（メタ）アクリルアミド、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリンアクリレートメタアクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペントエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペントエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

【0034】また2個以上の反応性基を有する化合物と

しては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、プロピレングルコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルアルコール、ジエタノールアミン、トリジエタノールアミン、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ペンタエリスリトール等の多価アルコール、ソルビット、ソルビタン等の糖アルコール、グルコース、マンニクト、マンニタン、ショ糖、ブドウ糖等の糖類；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル；エピクロロヒドリン、 $\alpha$ -メチルクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；グルタールアルデヒド、グリオキザール等のポリアルデヒド；エチレンジアミン等のポリアミン類；水酸化カルシウム、塩化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、塩化硼砂マグネシウム、酸化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化亜鉛および塩化ニッケル等の周期律表2A族、3B族、8族の金属の水酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、酸化物、硼砂等の硼酸塩、アルミニウムイソプロピラート等の多価金属化合物等が挙げられる。

【0035】これらの、2個以上のエチレン性不飽和基を有する多官能エチレン性不飽和化合物、もしくは2個以上の反応性基を有する化合物の1種又は2種以上を、反応性を考慮した上で用いることができる。

【0036】さらに本発明に使用する吸水性樹脂粒子の製造方法を具体的に説明する。すなわち、上記一般式

(1) で表されるリン酸エステル系界面活性剤を含む不活性溶媒中に、上記リン酸エステル系界面活性剤を含み、分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を有するポリ酸性アミノ酸(A-1)又はエチレン性不飽和二重結合を有さないポリ酸性アミノ酸(A-2)、エチレン性不飽和化合物(B)および架橋剤を含む水溶液[以下エチレン性不飽和化合物(B)の水溶液という]と、ラジカル開始剤とを供給して、油中水滴型逆相懸濁重合させて得た重合体粒子に、表面架橋処理を施すことにより、吸水性樹脂粒子を製造することができる。本発明の吸水性樹脂粒子を得るために、上記の方

法が好ましい。

【0037】本発明で使用する不活性溶媒とは、水に溶け難い疎水性溶媒を意味し、本発明の樹脂粒子を製造する際の重合反応において不活性であれば如何なるものも使用可能であり、特に限定されない。かかる不活性溶媒としては、例えばn-ペタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン等の脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環状炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。これらのうち、さらさらとしたべと付きのない

吸水性樹脂が得られる点で、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素、または環状式炭化水素が好ましい。

【0038】不活性溶媒中のリン酸エステル系界面活性剤の使用量は、通常0.01~5重量%であるのが好ましい。本範囲での使用量であれば、本発明の吸水性樹脂粒子の吸血特性を低下させることなく、また所望の分散効果が得られる。

【0039】上記不活性溶媒の使用量は、反応に使用されるエチレン性不飽和化合物(B)の水溶液に対して、0.5~10重量倍の範囲が好ましい。

【0040】エチレン性不飽和化合物(B)の水溶液中のリン酸エステル系界面活性剤の使用量は、不活性溶媒中のリン酸エステル系界面活性剤の濃度(X)と、エチレン性不飽和化合物(B)の水溶液中のリン酸エステル系界面活性剤の濃度(Y)との比(X/Y)が

$$【式2】 0 < X/Y \leq 10$$

となるように添加されるのが好ましい。エチレン性不飽和化合物(B)の水溶液中のリン酸エステル系界面活性剤の量が上記範囲であれば、得られる吸水性樹脂粒子の平均粒子径を100~1000  $\mu$ mに制御することができ、吸血特性を向上することが可能になる。

【0041】上記ラジカル重合開始剤としては、例えば無機過酸化物(過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等)、有機過酸化物(過酸化ベンゾイル、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、クメンヒドロキシパーオキサイド、コハク酸パーオキサイド、ジ(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート等)、アゾ化合物(アゾビスイソブチルニトリル、アゾビスシアノ吉草酸、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)ハイドロクロライド等)及びレドックス触媒(アルカリ金属の亜硫酸塩若しくは重亜硫酸塩、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸アンモニウム、アスコルビン酸等の還元剤とアルカリ金属の過硫酸塩、過硫酸アンモニウム、過酸化物等の酸化剤の組み合わせよりなるもの)が挙げられる。

【0042】なお、不活性溶媒中のリン酸エステル系界面活性剤と、エチレン性不飽和化合物(B)の水溶液中のリン酸エステル系界面活性剤とは同一であっても、異っていててもよい。

【0043】本発明に使用する油中水滴型逆相懸濁重合は、リン酸エステル系界面活性剤を含む不活性溶媒中に、リン酸エステル系界面活性剤を含むエチレン性不飽和化合物(B)の水溶液を供給して、油中に水溶液を液滴状に分散させて重合させることにより行うものである。

【0044】上記重合反応はエチレン性不飽和化合物(B)の水溶液を全量不活性溶媒中に供給してから開始させても、重合中にエチレン性不飽和化合物(B)の水溶液を分割して逐次供給してもよいが、後者の方法が好

ましい。エチレン性不飽和化合物（B）の水溶液の全量を供給してから重合反応を開始する前者の方法では、所望の吸水性樹脂粒子を製造し得る操作範囲が狭くなり、また重合による発熱の除去が困難となる。

【0045】これに対し、後者の方法ではエチレン性不飽和化合物（B）の水溶液の一部、通常は1～25%を先ず不活性溶媒中に供給して重合を開始し、この化合物の重合がある程度進行してから残りのエチレン性不飽和化合物（B）の水溶液を逐次供給しつつ重合を行わせるものである。

【0046】また上記の方法以外の方法として、予め重合条件下に設定した不活性溶媒中に最初からエチレン性不飽和化合物（B）の水溶液を逐次供給しながら、同時に重合を進行させるようにしてもよい。

【0047】これらの方法を実施するに際し、エチレン性不飽和化合物（B）の水溶液として、エチレン性不飽和化合物（B）の水溶液と不活性溶媒の一部との混合物を用い、この混合物を残りの不活性溶媒中に供給するようにしてもよい。エチレン性不飽和化合物（B）の水溶液の供給は、通常は全重合時間の20%以上の時間、好ましくは40%以上の時間に亘って行う。

【0048】エチレン性不飽和化合物（B）の水溶液の供給は、通常、定速度で行うが、所望ならば途中で供給速度を変化させてもよく、更に途中で供給を一時的に中断することもできる。例えば重合条件下の疎水性有機溶媒中にエチレン性不飽和化合物（B）の水溶液を連続的に供給することにより重合を開始させ、エチレン性不飽和化合物（B）の水溶液の1～25%を供給した時点で3～60分間、好ましくは5～30分間エチレン性不飽和化合物（B）の水溶液の供給を停止して重合だけを進行させ、次いで再び以前と同一速度でエチレン性不飽和化合物（B）の水溶液を供給することができる。この方法は、本発明の吸水性樹脂粒子を製造するための好ましい態様の一つである。

【0049】重合温度は、重合開始剤にもよるが、通常は40～150℃で行われる。高温に過ぎると自己架橋が進行し生成する樹脂粒子の吸水能が低下する。逆に低温に過ぎると重合に長時間を要するばかりでなく、突発的な重合を引き起して塊状物を生成する恐れがある。好適な重合温度は60～90℃であり、特に不活性溶媒の還流条件下で重合を行うのが好ましい。

【0050】分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を有するポリ酸性アミノ酸（A-1）または分子内にエチレン性不飽和二重結合を有さないポリ酸性アミノ酸（A-2）を不活性溶媒中に添加する方法としては、特に制限はないが、①予め加水分解した分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を有するポリ酸性アミノ酸（A-1）の水溶液または分子内にエチレン性不飽和二重結合を有さないポリ酸性アミノ酸（A-2）の水溶液をエチレン性不飽和化合物（B）の水溶

液と予め混合した後に、添加する方法；②エチレン性不飽和化合物（B）の水溶液と同時に、添加する方法；③エチレン性不飽和化合物（B）の水溶液を添加した後、添加する方法等が挙げられる。

【0051】これらのいずれの方法でもよいが、系の安定性がより保持できる点で、③の方法が好ましい。エチレン性不飽和化合物（B）の水溶液を添加した後、分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を有するポリ酸性アミノ酸（A-1）及び分子内にエチレン性不飽和二重結合を有さないポリ酸性アミノ酸（A-2）

10 の水溶液を添加する場合は、この水溶液をそのまま添加するか、又はこれらのポリ酸性アミノ酸（A-1）またはポリ酸性アミノ酸（A-2）の水溶液に界面活性剤を溶解させた不活性溶媒を加え、攪拌分散させた後、添加する。後者の添加方法であれば、樹脂粒子同士が凝集を起こすこともなく、重合安定性が良好になることからより好ましい。この時ポリ酸性アミノ酸（A-1）またはポリ酸性アミノ酸（A-2）の水溶液に溶解させる界面活性剤は、特に制限されず、前記の逆相懸濁重合法に使用するリン酸エステル系界面活性剤の1種又は2種以上を混合して用いることができる。

【0052】逆相懸濁重合における攪拌条件のうち、攪拌回転数は、用いる攪拌翼の種類、重合反応槽のスケールによってその絶対値は異なってくるので一義的には示すことが出来ないが、攪拌速度が重合体粒子の平均粒子径に影響すること、及び本発明の目的を達成するためには、その平均粒子径が100μm～1000μmの範囲であることが好ましいことから、通常100～1000 rpmの範囲の攪拌回転数であることが好ましく、200～1000 rpmの範囲であることがより好ましい。この範囲の攪拌回転数で、攪拌翼の種類、攪拌動力を適宜選択することにより、血液に対するぬれ面積の大きい、一次粒子が融着した構造を有する吸水性樹脂粒子を得ることができる。

【0053】上記の逆相懸濁重合法により、含水ゲル、過剰の界面活性剤及び不活性溶媒からなるスラリー状の混合物が生成される。このスラリー状混合物は、公知の方法、例えば直接脱水或いは不活性溶媒との共沸脱水を経て、乾燥、篩等を経る方法により、ゲル状の吸水性樹脂粒子を得ることができる。

【0054】本発明に使用する吸水性樹脂粒子は、上記で得られる吸水性樹脂粒子に、表面架橋剤を用いて、その粒子の表面近傍を架橋反応させることにより、血液に対する浸透圧を一層高めることができる。この粒子の表面架橋により、血液に対する吸収特性を一層高めることが可能となる。

【0055】かかる表面架橋剤としては、吸水性樹脂粒子の表面近傍の官能基と反応可能な2個以上の官能基を有する化合物が挙げられる。また血液吸収用物品等に使用した場合、粒子の表面に残存するため、人体に対して

安全性の高いものが好ましい。

【0056】そのような化合物としては、例えば、ポリアミンやポリグリシジルエーテル等の2個以上のカルボキシル基（カルボキシレート基）と反応し得る反応性基を有する化合物、及び $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N- $\beta$ -（アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシランといったシランカプリング剤、シラノール縮合触媒であるジブチル錫ジラウリレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクトエート等、グリシジルメタクリレート等の反応性基を有するエチレン性不飽和化合物が挙げられ、これらを1種または2種以上用いることができる。

【0057】上記の吸水性樹脂粒子の表面架橋は、逆相懸濁重合後に膨潤したビーズ状の粒子から、共沸脱水又は加熱等の適当な方法により直接脱水することにより、所定の含水率まで乾燥せしめた粉末状の樹脂と表面架橋剤とを混合することにより行うことができる。この時、樹脂と表面架橋剤とを均一に混合させるために、水及び親水性溶媒を使用することが好ましい。水及び親水性溶媒は、樹脂100重量部に対して、水を50重量部以下で、親水性溶媒を60重量部以下混合して用いてもよい。

【0058】上記親水性溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、およびイソブタノールのような低級アルコール類、アセトン、およびメチルエチルケトンのようなケトン類、ジオキサン、テトラヒドロフラン、およびジエチルエーテルのようなエーテル類、N, N-ジメチルホルムアミドおよびN, N-ジエチルホルムアミドのようなアミド類およびジメチルスルホキシドのようなスルホキシド類等が挙げられる。

【0059】樹脂と表面架橋剤との混合方法は、特に制限されず、例えば公知の混合装置を用いることができる。公知の混合装置としては、例えば円筒型混合機、二重壁円錐型混合機、高速攪拌型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリュー型混合機、流動型炉ロータリーデスク型混合機、気流型混合機、双腕型ニーダー、内部混合機、粉碎型ニーダー、回転式混合機、スクリュー型押出機等の混合装置等を挙げることができる。これらの混合装置で混合するには、樹脂を攪拌しながら表面架橋剤を添加することが好ましく、さらに表面架橋剤を噴霧しながら添加することがより好ましい。

【0060】表面架橋の際の加熱時間は、加熱温度により適宜選択されるが、熱劣化を起こさずに吸水性能の高い吸水性樹脂粒子を得るために、60°C~300°Cの温度で、5分から100時間以下であることが好ましい。

【0061】加熱装置としては、特に限定はしないが、

通常、乾燥機又は加熱炉を用いることができる。具体的には、例えば、溝型混合乾燥機、ロータリー乾燥機、ディスク乾燥機、流動層乾燥機、気流型乾燥機、赤外線乾燥機、減圧乾燥機等が挙げられる。

【0062】本発明の吸水性材料は、上記の操作を行うことにより得られる特定の吸水性樹脂粒子からなるものであり、特に血液に対して優れた吸収特性を示すものである。血液吸収量は特に制限されないが、6g/g以上のものであることが好ましい

10 【0063】本発明の吸水性材料を用いることにより、血液吸収用物品を作成することができる。上記血液吸収用物品は、本発明の吸水性材料を含んでなるものであり、通常液体透過性シートと液体不透過性シートとの間に、吸収性材料と繊維材料とを含む吸収体を配置してなるものであり、吸収体が内部に保持された構造をしている。

【0064】上記血液吸収性物品の具体的な製法としては、上記吸収体を液体透過性シートと液体不透過性シートとの間にサンドイッチ状に挟み、該液体透過性シートと該液体不透過性シートとの外縁部をホットメルト系接着剤等の接着剤やヒートシール等の接着手段により接合する方法が挙げられる。

【0065】吸水性材料と繊維材料とを含む吸収体の製法としては、特に限定されないが、  
1)繊維材料をシート状に成形し、このシートで吸水性材料を包む方法、2)多層の繊維シートに吸水性材料を散布し、この多層シートを成形する方法、3)繊維材料と吸水性材料とを混合し、これをシート状に成形する方法等が挙げられる。

20 【0066】上記血液吸収性物品は、例えば、生理用ナプキン、タンポン、医療用血液吸収シート、ドリップ吸収剤、創傷保護材、創傷治癒材、手術用廃液処理剤等々の血液吸収特性が要求される物品が挙げられる。また、血液と同様にタンパク質を含む水、例えば、牛乳、母乳、おりもの等に対しても優れた吸収特性を示す他、従来の吸水性材料と同様の尿、海水、セメント水、土壤水、肥料含有水、雨水、排水等に対しても優れた吸収特性を有するため、その適用分野は広範囲である。

【0067】

40 【実施例】以下、本発明を実施例と比較例により、一層、具体的に説明する。以下において、%は、特にことわりのない限り、全て重量基準であるものとする。尚、材料の諸性質は以下に概略を示した方法で測定した。尚、実施例1~3及び比較例1、比較例2の仕込組成を表1にまとめた。

【0068】[血液吸引量の測定方法] 内径9.5mmのシャーレ中の馬脱纖血（株式会社日本生物材料センターより入手）20mlに浸した15枚重ねのトイレットペーパー（5.5mm×7.5mm）上に、後記実施例で得られた吸水性樹脂粒子約1gを加え、5分間吸液させた

後、樹脂の膨潤ゲルを採取してその重量を測定した。吸液後の膨潤ゲルの重量を、吸液前の樹脂粒子の重量で除して、血液吸引量 (g/g) を算出した。

【0069】 [平均粒子径の測定方法] 後記実施例で得られた吸水性樹脂粒子を、目開き 16 メッシュ (100.0  $\mu\text{m}$ )、30 メッシュ (50.0  $\mu\text{m}$ )、100 メッシュ (15.0  $\mu\text{m}$ )、140 メッシュ (10.6  $\mu\text{m}$ )、235 メッシュ (6.3  $\mu\text{m}$ ) のふるい (JIS-Z 8801)、受け皿の順に組み合わせ、最上の篩に樹脂粒子を約 20 g 入れ、充分振とうさせた。各ふるいに残った樹脂粒子の重量を秤量し、全重量を 100% として、重量分率より粒径分布を求め、重量基準の 50% 粒子径を平均粒子径とした。

【0070】 [かさ密度の測定方法] JIS-K-6721 に準拠して行った。測定は 3 回実施し、それらの平均値を求めた。

【0071】 《参考例 1》 ポリコはく酸イミドの製造例 搅拌装置、温度計、還流装置、窒素ガス吹き込み装置を装着した 1 L の 4 ツロフラスコに、無水マレイン酸 9.6 g、イオン交換水 50 g を加えた。次いで 55°C に加温し無水マレイン酸を溶解させた後、一旦冷却して無水マレイン酸のスラリーを得た。再び系内を加温し、55°C になったところで、28% アンモニア水 60.8 g を添加した。その後、系内の温度を 80°C に昇温した。3 時間反応させた後、得られた水溶液を乾燥し反応中間体を得た。2 L のナスフラスコに反応中間体 100 g および 8.5% 磷酸 10 g を仕込み、エバポレーターを用い、オイルバス浴温中で、200°C で減圧の下、4 時間反応させた。得られた生成物を水およびメタノールで数回洗浄した。得られたポリコはく酸イミドを GPC で測定した結果、重量平均分子量は 3000 であった。

【0072】 《実施例 1》 搅拌装置、温度計、還流装置、窒素ガス吹き込み装置を装着した 500 ml の 4 ツロフラスコに、水酸化ナトリウム 20.6 g を溶解させた水溶液 75 g を加えた後、参考例 1 で得られたポリコはく酸イミドの粉末 50 g を添加することによりポリコはく酸イミドの水溶液を得た。次いで、温度を 90°C に昇温した後、グリシジルメタクリレート 5.0 g を加え、1 時間反応を行うことにより、メタクリロイル基を導入したポリアスパラギン酸の加水分解物を含有する水溶液を得た。

【0073】 500 ml の三角フラスコにアクリル酸 3.0 g を加え、外部より冷却しつつ水酸化リチウム・1 水和物 8.74 g を溶解した水酸化リチウム水溶液 81.5 g を滴下してアクリル酸の 50 モル% を中和した。この液に、ブライサーフ A 210 G (リン酸エステル系界面活性剤 ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルリン酸 第一工業製薬株式会社製) 1.12 g を添加し溶解した。更に、この液に N, N'-メチレンビスアクリルアミド 23.4 mg、過硫酸アンモニウム 0.0

5 g を加えて溶解した。

【0074】 これとは別に、攪拌装置、温度計、還流装置、窒素ガス吹き込み装置を装着した 500 ml の 4 ツロフラスコに、シクロヘキサン 164 g を加え、これにブライサーフ A 210 G 0.82 g を添加して 500 rpm で攪拌しながら分散させた。次に、フラスコを窒素置換した後、75°C に昇温し、上記で調製したアクリル酸水溶液を 60 分間で滴下した。滴下後、先に得られたメタクリロイル基を導入したポリアスパラギン酸水溶液 7.8 g を一括添加した。次いで 70~75°C で 3 時間保持した後、シクロヘキサンとの共沸によって生成した樹脂の含水率が 10% になるまで脱水を行った。尚、攪拌は 500 rpm の回転数で一定して行った。反応終了後、デカンテーションでシクロヘキサン相を分離し、続いて得られた含水樹脂粒子から減圧乾燥により水を除去し、重合体粉末を得た。

【0075】 500 ml フラスコに得られた重合体粒子 30 g を秤量し、そこへアセトン 1.2 g、イオン交換水 2.1 g、グリシジルメタクリレート 0.09 g、過硫酸アンモニウム 0.09 g からなる混合溶液と、親水性シリカ (日本アエロジル株式会社製、200 CF) 0.3 g を均一散布した。含水樹脂粒子を 108°C で 1 時間減圧乾燥することにより樹脂粒子の表面架橋を行った。得られた吸水性樹脂粒子の顕微鏡観察を行ったところ、図 1 に示すように一次粒子が融着した構造を有していた。また上記の平均粒子径の測定方法に従って測定した平均粒子径、及びかさ密度の測定方法に従って測定したかさ密度は表-1 のとおりであった。

【0076】 上記の吸水性樹脂粒子からなる本発明の吸水性材料の特性評価結果を、表 1-1 に示す。実施例 1 で得られた吸水性材料は、表-1 に示すように血液吸収力に優れ、血液に対して親和性を有することが判る。

【0077】 《実施例 2》 N, N'-メチレンビスアクリルアミド量を 93.6 mg にした以外は実施例 1 と同様の操作により吸水性樹脂粒子を得た。得られた吸水性樹脂粒子の顕微鏡観察を行ったところ、一次粒子が融着した構造を有していた。また上記の平均粒子径の測定方法に従って測定した平均粒子径、及びかさ密度の測定方法に従って測定したかさ密度は表-1 のとおりであった。本発明の吸水性材料の特性評価結果を表-1 に示す。実施例 2 で得た吸水性材料は、表-1 に示すように血液吸収能力に優れ、血液に対して親和性を有することが判る。

【0078】 《実施例 3》 アクリル酸の水酸化リチウム中和水溶液に、ブライサーフ A 210 G 1.68 g を添加し、シクロヘキサンにブライサーフ A 210 G 0.41 g を添加した以外は実施例 1 と同様の操作により吸水性樹脂粒子を得た。得られた吸水性樹脂粒子の顕微鏡観察を行ったところ、一次粒子が融着した構造を有していた。また上記の平均粒子径の測定方法に従って測

定した平均粒子径、及びかさ密度の測定方法に従って測定したかさ密度は表-1のとおりであった。本発明の吸水性材料の特性評価結果を表-1に示す。実施例3で得た吸水性材料は、表-1に示すように血液吸収能力に優れ、血液に対して親和性を有することが判る。

【0079】《実施例4》攪拌装置、温度計、還流装置、窒素ガス吹き込み装置を装着した500mlの4ツロフラスコに、水酸化ナトリウム20.6gを溶解させた水溶液75gを加えた後、参考例1で得られたポリコはく酸イミドの粉末50gを添加することによりポリアスパラギン酸の水溶液を得た。本操作により得たポリアスパラギン酸水溶液7.8gを一括添加した以外は実施例1と同様の操作により吸水性樹脂粒子を得た。得られた吸水性樹脂粒子の顕微鏡観察を行ったところ、一次粒子が融着した構造を有していた。また上記の平均粒子径の測定方法に従って測定した平均粒子径、及びかさ密度の測定方法に従って測定したかさ密度は表-1のとおりであった。実施例4で得た吸水性材料は、表-1に示すように血液吸収能力に優れ、血液に対して親和性を有することが判る。

《比較例1》500mlの三角フラスコにアクリル酸30gを加え、外部より冷却しつつ水酸化リチウム・1水和物8.74gを溶解した水酸化リチウム水溶液81.5gを滴下してアクリル酸の50モル%を中和した。この液にN,N'-メチレンビスアクリルアミド23.4mgを添加し、更に過硫酸アンモニウム0.05gを加えて溶解した。

【0080】これとは別に、攪拌装置、温度計、還流装置、窒素ガス吹き込み装置を装着した500mlの4ツロフラスコに、シクロヘキサン164gを加え、プライサーフA210G 0.82gを添加して500rpmの回転数で攪拌しながら分散させた。次に、フラスコを窒素置換した後、75℃に昇温し、上記で調製したアクリル酸水溶液を60分間で滴下した。滴下後、先に得られたメタクリロイル基を導入したポリコはく酸イミドの加水分解物水溶液を一括添加した。

【0081】次いで70~75℃で3時間保持した後、シクロヘキサンとの共沸によって生成した樹脂粒子の含水率が10%になるまで脱水を行った。尚、攪拌は500rpmの回転数で一定のまま行った。反応終了後、デカンテーションでシクロヘキサン相を分離し、続いて含水樹脂粒子有から減圧乾燥により水を除去し、重合体粉

|      | ポリ酸性アミノ酸の有無 | 平均粒子径(μm) | かさ密度(g/ml) | 血液吸収量(g/g) |
|------|-------------|-----------|------------|------------|
| 実施例1 | 有           | 320       | 0.34       | 11.5       |
| 実施例2 | 有           | 350       | 0.32       | 12.8       |
| 実施例3 | 有           | 400       | 0.33       | 11.2       |
| 実施例4 | 有           | 320       | 0.34       | 10.5       |
| 比較例1 | 無           | 330       | 0.35       | 4.2        |
| 比較例2 | 無           | 220       | 0.69       | 3.4        |

【発明の効果】本発明の吸水性材料は、血液の吸収特性に優れ、さらにタンパク質を含む水等の吸収性にも優れ

末を得た。

【0082】500mlフラスコに得られた重合体粒子30gを秤量し、実施例1と同様の操作により表面架橋処理を行った。得られた吸水性樹脂粒子の顕微鏡観察を行ったところ一次粒子が融着した構造を有していたが、表-1に示すように優れた血液吸収能力を得ることは出来なかった。また上記の平均粒子径の測定方法に従って測定した平均粒子径、及びかさ密度の測定方法に従って測定したかさ密度は表-1のとおりであった。

10 【0083】《比較例2》攪拌装置、温度計、還流装置、窒素ガス吹き込み装置を装着した500mlの4ツロフラスコに、シクロヘキサン164gを加え、これにDKエステルF-90(界面活性剤HLB=9のショ糖エステル 第一工業製薬株式会社製)0.75gを添加して攪拌しながら50℃に昇温して溶解した。その後、フラスコの内容物を30℃に冷却した。一方、500mlの三角フラスコにアクリル酸30gを加え、外部より冷却しつつ水酸化ナトリウム8.3gを溶解した水酸化ナトリウム水溶液86.5gを滴下してアクリル酸の50モル%を中和した。この液にN,N'-メチレンビスアクリルアミド23.4mgを添加し、更に過硫酸アンモニウム0.05gを加えて溶解した。

20 【0084】次に、上述のようにして得られた、重合開始剤および架橋剤を含有するアクリル酸塩の水溶液を上述の円筒型丸底フラスコの内容物中に加え、界面活性剤を含むシクロヘキサン溶液に分散させると共に系内を窒素で充分に置換した。その後、加熱昇温し、重合反応を開始した。以後60~65℃で3時間保持した。尚、攪拌は300rpmで行った。反応終了後、デカンテーションでシクロヘキサン相を分離し、続いて温潤ポリマーから減圧乾燥により水を除去し、重合体粉末を得た。

30 【0085】500mlフラスコに得られた重合体粒子30gを秤量し、実施例1と同様の操作により表面架橋処理を行った。得られた吸水性樹脂粒子の顕微鏡観察を行ったところ、一次粒子が融着した構造を有していないかった。また上記の平均粒子径の測定方法に従って測定した平均粒子径、及びかさ密度の測定方法に従って測定したかさ密度は表-1のとおりであった。得られた吸水性材料の特性評価結果を表-1に示す。

【0086】

【表1】表-1

| かさ密度(g/ml) | 高密度(g/ml) |
|------------|-----------|
| 0.34       | 有り        |
| 0.32       | 有り        |
| 0.33       | 有り        |
| 0.33       | 無し        |
| 0.69       | 無し        |

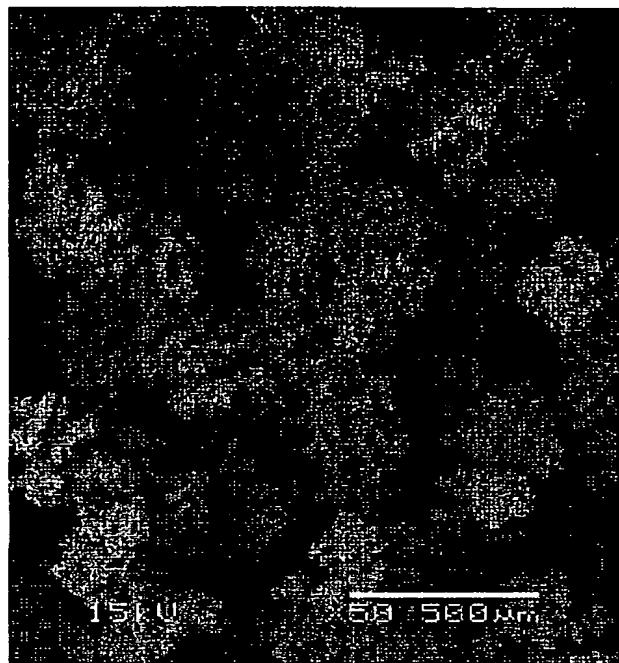
るので、生理用ナプキン、タンポン、医療用血液吸収性シート、ドリップ吸収剤等の血液、血液吸収特性等が要

求される種々の用途に応用できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 で得られた吸水性樹脂粒子の電子顕微鏡写真である。

【図 1】



【手続補正書】

【提出日】平成 14 年 2 月 14 日 (2002. 2. 14)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】ポリ酸性アミノ酸及び／又はその塩を含み、一次粒子が融着した構造を有し、平均粒子径が 10.0～1000 μm、かさ密度が 0.1～0.6 g/m<sup>3</sup> である吸水性樹脂粒子からなることを特徴とする吸水性材料。

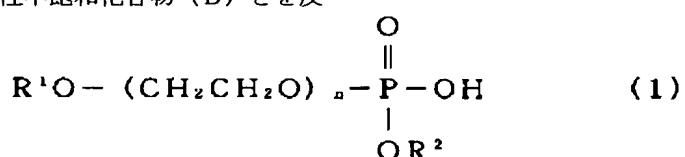
【請求項 2】吸水性樹脂粒子が、分子内に少なくとも 1 つのエチレン性不飽和二重結合を有するポリ酸性アミノ酸 (A-1) と、エチレン性不飽和化合物 (B) とを反

応させることにより得られるものである請求項 1 記載の吸水性材料。

【請求項 3】吸水性樹脂粒子が、分子内にエチレン性不飽和二重結合を有さないポリ酸性アミノ酸 (A-2) の存在下で、エチレン性不飽和化合物 (B) を重合反応させることにより得られるものである請求項 1 記載の吸水性材料。

【請求項 4】吸水性樹脂粒子が、下記一般式 (1) で表されるリン酸エステル系界面活性剤の存在下で、分子内に少なくとも 1 つのエチレン性不飽和二重結合を有するポリ酸性アミノ酸 (A-1) と、エチレン性不飽和化合物 (B) とを反応させることにより得られるものである請求項 1 又は 2 記載の吸水性材料。

【化 1】



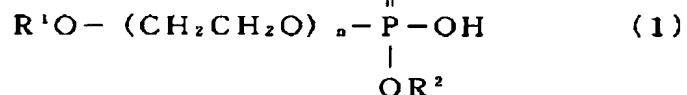
【式中、R<sup>1</sup> は、炭素原子数が 8～30 のアルキル基、

又はアルキルアリール基を示し、n は 1～30 の整数を

示し、R<sup>2</sup> は水酸基又はR<sup>1</sup> O- (CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> O)<sub>n</sub> (R<sup>1</sup> 及びnは前記と同様のものを示す) を示す。】

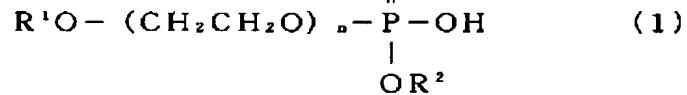
【請求項5】吸水性樹脂粒子が、下記一般式(1)で表されるリン酸エステル系界面活性剤及び分子内にエチレン性不飽和二重結合を有さないポリ酸性アミノ酸(A-2)の存在下で、エチレン性不飽和化合物(B)を重合反応させることにより得られるものである請求項1又は3記載の吸水性材料。

【化2】



【式中、R<sup>1</sup> は、炭素原子数が8~30のアルキル基、又はアルキルアリール基を示し、nは1~30の整数を示し、R<sup>2</sup> は水酸基又はR<sup>1</sup> O- (CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> O)<sub>n</sub> (R<sup>1</sup> 及びnは前記と同様のものを示す) を示す。】

【請求項6】吸水性樹脂粒子が、下記一般式(1)で表されるリン酸エステル系界面活性剤を含む不活性溶媒中に、上記リン酸エステル系界面活性剤を含み、分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を有するポリ酸性アミノ酸(A-1)及び/又はエチレン性不飽和



【式中、R<sup>1</sup> は、炭素原子数が8~30のアルキル基、又はアルキルアリール基を示し、nは1~30の整数を示し、R<sup>2</sup> は水酸基又はR<sup>1</sup> O- (CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> O)<sub>n</sub> (R<sup>1</sup> 及びnは前記と同様のものを示す) を示す。】

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

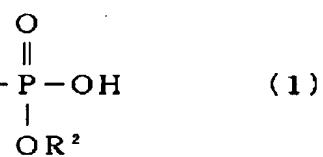
【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】また本発明に使用する吸水性樹脂粒子が、上記一般式(1)で表されるリン酸エステル系界面活性剤及び分子内にエチレン性不飽和二重結合を有さないポリ酸性アミノ酸(A-2)の存在下で、エチレン性不飽和化合物(B)を重合反応させる方法も、上記と同様の効果を得ることができるので好ましい方法である。これ

2)の存在下で、エチレン性不飽和化合物(B)を重合反応させることにより得られるものである請求項1又は3記載の吸水性材料。

【化3】



らのいずれの方法でもよいが、一旦吸血した吸水性樹脂に再度血液を添加した場合の繰り返し吸血性を比較すると、分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を有するポリ酸性アミノ酸(A-1)と、エチレン性不飽和化合物(B)とを反応させる方法を用いた場合、得られる吸水性樹脂の繰り返し吸血性を大きくすることができる点で、好ましい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0086

【補正方法】変更

【補正内容】

【0086】

【表1】表-1

|       | ポリ酸性アミノ酸の有無 | 平均粒子径<br>( $\mu$ m) | かさ密度<br>(g/ml) | 血液吸収量<br>(g/g) |
|-------|-------------|---------------------|----------------|----------------|
| 実施例 1 | 有           | 320                 | 0.34           | 11.5           |
| 実施例 2 | 有           | 350                 | 0.32           | 12.8           |
| 実施例 3 | 有           | 400                 | 0.33           | 11.2           |
| 実施例 4 | 有           | 320                 | 0.34           | 10.5           |
| 比較例 1 | 無           | 330                 | 0.33           | 4.2            |
| 比較例 2 | 無           | 220                 | 0.69           | 3.4            |

【発明の効果】本発明の吸水性材料は、血液の吸収特性に優れ、さらにタンパク質を含む水等の吸収性にも優れるので、生理用ナプキン、タンポン、医療用血液吸収性シート、ドリップ吸収剤等の血液、血液吸収特性等が要

求される種々の用途に応用できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 で得られた吸水性樹脂粒子の電子顕微鏡写真である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 F 290/06

F ターム(参考) 4C003 AA23

4J011 AA05 AA08 BA04 BA08 JA01  
JA13 JB02 JB06 JB08 JB27  
JB30 PA46 PA96 PB15 PB40  
PC07

4J026 AB28 AC22 AC23 AC35 BA24  
BA25 BA29 BA30 BA32 BB01  
CA02 DA02 DA07 DB03 DB08  
DB09 DB14 FA03 GA08

4J027 AD02 AH03 BA06 BA08 BA13  
BA14 CD07

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**